

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320632

(43)公開日 平成 5 年(1993)12月 3 日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平4-127455

(22)出願日

平成 4 年(1992) 5 月20日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72)発明者 竹内 茂樹

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 芝田 豊子

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 鈴木 眞一

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式
会社内

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 発光強度が強くかつ高耐久性の実用レベルの
エレクトロルミネッセンス素子の提供。

【構成】 一对の対向電極とこれらによって挟持された
一層または複数層の有機化合物層から構成されているエ
レクトロルミネッセンス素子において、特定のジスチリ
ル化合物を含有する層を設ける。

(1)

3. 陰 極
4. 発光層
5. 正孔注入層
2. 陽 極
1. 基 板

(2)

3. 陰 極
6.電子注入層
4. 発光層
2. 陽 極
1. 基 板

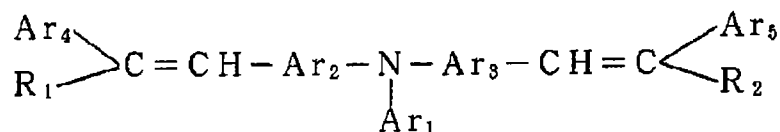
(3)

3. 陰 極
6.電子注入層
4. 発光層
5.正孔注入層
2. 陽 極
1. 基 板

【特許請求の範囲】

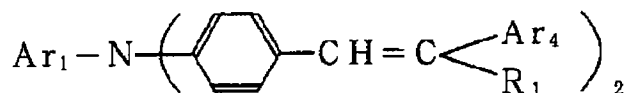
【請求項1】 下記一般式〔I〕で表されるジスチリル化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔I〕



〔式中、Ar₁はアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。Ar₂, Ar₃は置換基を有してもよいアリーレン基を表す。Ar₄, Ar₅はアリール基、複素環基を表し、これらの基は置換基を有してもよい。R₁, R₂は水素原子又はアルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、これらの基は置換基

一般式〔II〕



〔式中、Ar₁, Ar₄及びR₁は一般式〔I〕における夫々と同義である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエレクトロルミネッセンス素子に関し、特に平面光源及びフラットディスプレイなどに用いられるエレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されており、その発光は一方の電極から注入された電子と、もう一方の電極から注入された正孔により、発光層内で再結合がおこり発光体がより高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が元の基底状態にもどる際にエネルギーを光として放出することにより発生する。このようなキャリア注入型エレクトロルミネッセンス素子は、発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになってから発光強度の強いものが得られるようになってきた。例えば、米国特許3,530,325号には発光体として単結晶アントラセン等を用いたもの、特開昭59-194393号には正孔注入層と有機発光体層を組合せたもの、特開昭63-295695号には正孔注入輸送層と有機電子注入輸送層を組合せたもの及びJpn. Journal of Applied Physics, vol.27, No.2, P269～271には正孔移動層と発光層と電子移動層を組合せたものなどが開示されており、これらによりこれまで発光強度は改良されてきた。

【0003】例えば電子発生もしくは発光物質として既

ネッセンス素子。

【化1】

を有してもよい。またAr₄とR₁, Ar₅とR₂は互いに一体となって環を形成していてもよい。

【請求項2】 前記ジスチリル化合物が下記一般式〔I〕で表される化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】

或はベンゼン環が輪状、直鎖状或は放射状に多数縮合し必要に応じ置換基を含んだ多環化合物（特願平3-231899号、同3-291541号、同3-291542号等）がある。

【0004】しかしながら上述した構成の従来のエレクトロルミネッセンス素子においては、発光強度は改良されてきてはいるが、結晶化、凝集が起り易く耐久性に問題があり、正孔発生、移動の面で検討不充分でまだ実用レベルの発光強度及び耐久性に達していなかった。従って、より発光の強度が強かつ高耐久性のエレクトロルミネッセンス素子の開発が望まれていた。

【0005】

【発明の目的】本発明は上記の実情を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、より発光強度が強かつ高耐久性の実用レベルのエレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0006】

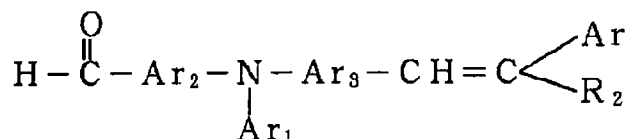
【問題点を解決する手段】本発明者らは上記の目的を達成するため鋭意努力の研究を重ねた結果、一対の対向電極とこれらによって挟持された複数の有機化合物層から構成されているエレクトロルミネッセンス素子において、化合物の構成要素が特定された前記「化1」で示した一般式〔I〕で表されるジスチリル化合物、好ましくは「化2」に示した前記一般式〔II〕で表されるジスチリル化合物を含有する層を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子により、達成されることを見出した。

【0007】前記一般式〔I〕及び〔II〕の特定された構成要素のアルキル基としてはメチル、エチル、isoブ

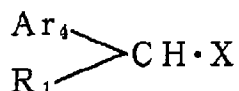
ては、ベンジル、フェネチル等が挙げられ、アリール基としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル等が挙げられる。また複素環基としては、フリル、チエニル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイミダゾリル等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン等が挙げられる。

【0008】本発明のジスチリル化合物は、特開昭60-175052号、同62-120346号、特開平3-136057号、同3-2138

一般式〔Ⅲ〕



一般式〔Ⅳ〕



【0010】尚、一般式〔Ⅲ〕及び〔Ⅳ〕中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ 、 R_1 は〔Ⅰ〕と同意義、 X は $-\text{P}^+(-\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{Y}'$ （ここで Y はハロゲン原子）で表されるトリフェニルホスホニウム基又は、 $-\text{PO}(\text{OR})_2$ （ここで R は低級アルキル基）で表されるジアルキル亜リン酸基である。

【0011】また一般式〔Ⅱ〕のジスチリル化合物は、

66号に電子写真感光体用の材料として知られており、各公報記載の合成法に従って、容易に製造することができる。すなわち、一般式〔Ⅰ〕のジスチリル化合物は、下記一般式〔Ⅲ〕で表されるアルデヒド化合物と、下記一般式〔Ⅳ〕で表される燐化合物とを反応させることにより得られる。

【0009】

【化3】

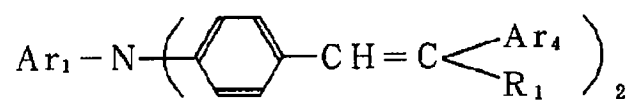
ジアルデヒド化合物； $\text{Ar}_1-\text{N}(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}(\text{p}))_2$ と一般式〔Ⅳ〕の燐化合物を反応させることによって得られる。









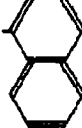



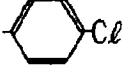




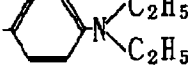



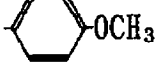

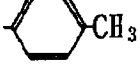
【0012】本発明の一般式〔Ⅰ〕で表される化合物例としては、次に示すようなものを挙げることができる。


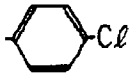

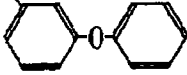

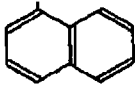

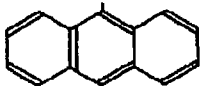
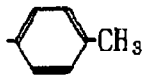

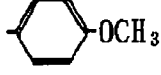

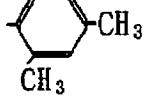

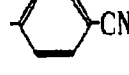

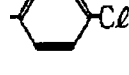

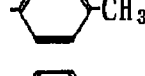





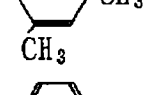








【0013】

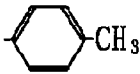
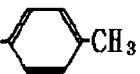
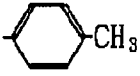
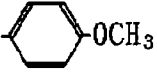

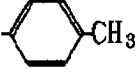
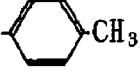
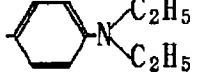





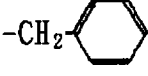

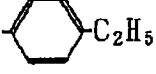



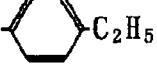

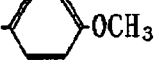




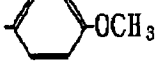
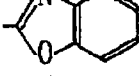
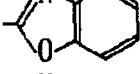


【化4】

<化合物例>



化合物 No.	Ar ₁	R ₁	Ar ₄
1	CH ₃	H	
2	C ₂ H ₅	H	
3	n-C ₃ H ₇	H	
4	CH ₃		
5	-CH ₂ - 	H	
6	-CH ₂ - 	H	
7	-CH ₂ - 	H	
8	-CH ₂ - 	H	
9	-CH ₂ - 		
10	-CH ₂ - 	H	
11		H	
12		H	
13		H	

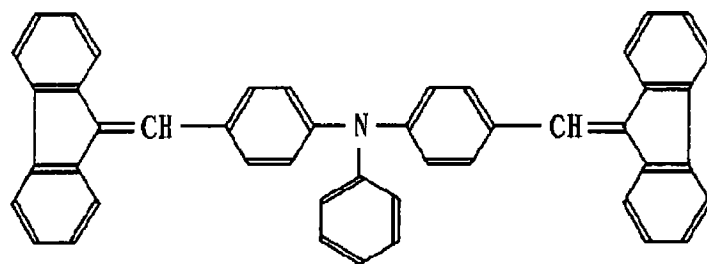
化合物No.	Ar ₁	R ₁	Ar ₄
14		H	
15		H	
16		H	
17		H	
18		H	
19		H	
20		H	
21		H	
22		H	
23			
24			
25			
26			
27			

化合物No.	Ar ₁	R ₁	Ar ₄
28		H	
29		H	
30			
31			
32		CH ₃	
33			
34			
35		H	
36		H	
37		H	
38		H	
39		H	
40	C ₂ H ₅	H	
41		H	

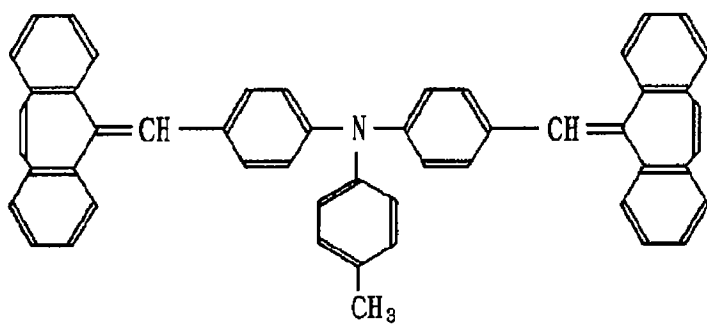
【0016】

【化7】

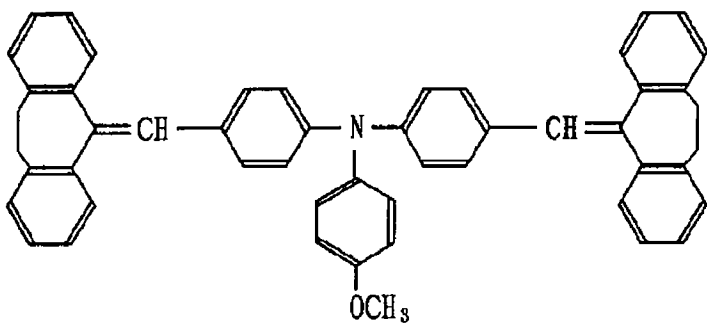
42



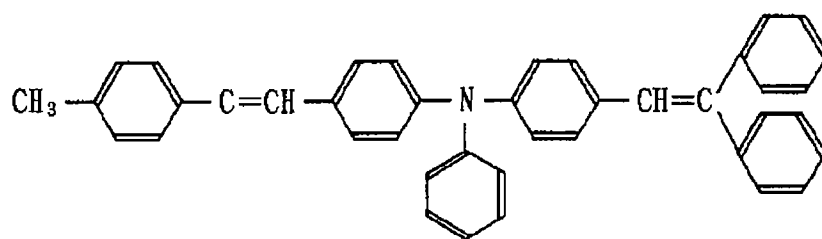
43



44



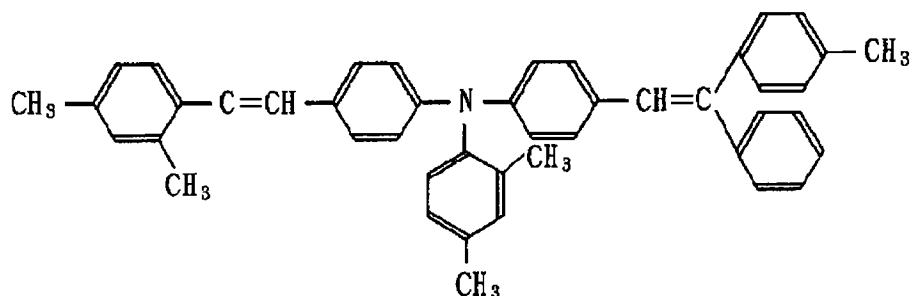
45



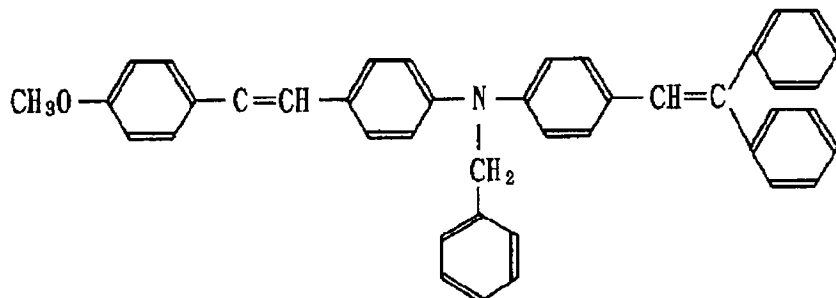
【0017】

【化8】

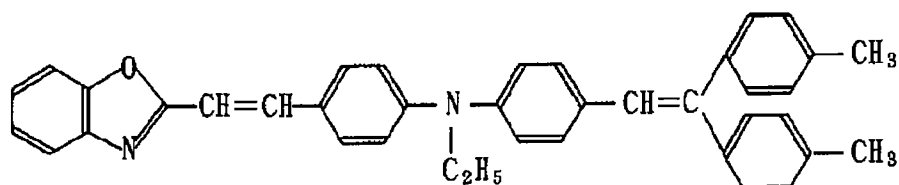
46



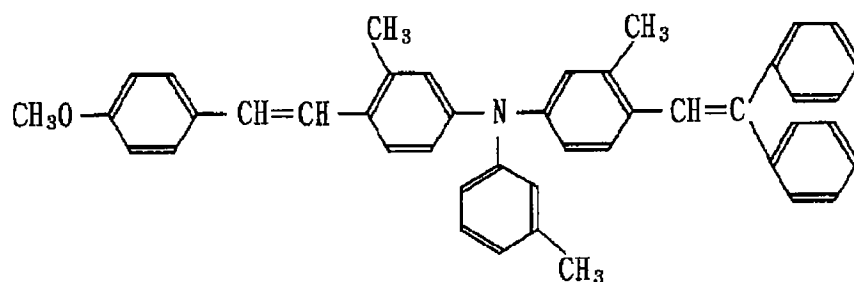
47



48



49



【0018】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成には各種態様があるが、基本的には複数の有機化合物層および該層を挟んだ一対の対向電極から構成されており、具体的には、①基板／陽極／正孔注入層／発光層／陰極（図1（1））、②基板／陽極／発光層／電子注入層／陰極（図1（2））、③基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極（図1（3））などが挙げられるが、本発明は必ずしもこの構成に限定されるものではなく、それぞれにおいて発光層、正孔注入層、電子注入層を複数層設けたり、またそれぞれにおいて正孔注入層／発光層、発光層／電子注入層、正孔注入層／

光層と電子注入層との間に電子注入材と発光材との混合層、正孔注入層と発光層との間に正孔注入材と発光材との混合層を設けたりまたそれぞれにおいて他の層を設けてもさしつかえない。

【0019】発光層は蒸着法、スピコート法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10～1000nmが好ましく、より好ましくは20～150nmである。正孔注入層は蒸着法、スピコート法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10～1000nmが好ましく、より好ましくは40～200nmである。電子注入層は蒸着法、スピコート法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10～1000nmが好ま

【0020】基板1は、ソーダガラス、無蛍光ガラス、磷酸系ガラス、硼酸系ガラスなどのガラス板、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコーン系樹脂などのプラスチック板およびプラスチックフィルム、アルミナなどの金属板および金属ホイルなどが用いられる。

【0021】陽極2は4 e Vより大きい仕事関数を持つものが好ましく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、白金、金などの金属およびこれらの合金、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO、NE SA等の酸化錫もしくは酸化錫インジウム系等の複合化合物、沃化銅などの化合物、ZnO:Al、SnO₂:Sbなどの酸化物と金属の混合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが用いられる。膜厚は10~1000nmが好ましく、より好ましくは10~200nmである。

【0022】陰極3は4 e Vより小さい仕事関数を持つものが好ましく、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタニウム、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、銀、錫、鉛などの金属及びこれらの合金、アルミニウム/酸化アルミニウム複合体などが用いられる。膜厚は10~1000nmが好ましく、より好ましくは10~900nmである。

【0023】電極より光を取り出す場合は、陽極2、陰極3のうち少なくともどちらか一方は、透過率10%以上の透明又は半透明であり、陽極2のみが透過率10%以上の透明又は半透明である場合は基板1も透明又は半透明であることが好ましい。

【0024】発光層4に用いられる発光物質の具体例としては、特願平3-333517号に記載のオキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物及びアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、チオキサンテン化合物、アンスラセン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、

ジン化合物の金属鎖体、シッフ塩とIII族金属との鎖体、オキシ金属鎖体、希土類鎖体などの蛍光物質を使用することができる。

【0025】正孔注入層5に用いられる正孔輸送能を有する正孔注入化合物としては、前記一般式〔I〕，〔II〕により表せられる有機化合物以外に特願平3-333517号に記載のトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ポリスチレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジン誘導体などを使用することができるが、特に好ましくは、ポリフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物である。

【0026】電子注入層6に用いられる電子輸送能を有する電子注入化合物の具体例としては、特願平3-333517号のニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ジフェキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリノン誘導体、キノリン錯体誘導体などの化合物を使用することができる。

【0027】

【実施例】次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0028】：実施例群A：

実施例A1~A9及び比較例A(1)

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(日本板硝子株式会社製P110E-H-P S)を所望の形にパターニングを行った後、アルミナ研磨剤にて水とともに研磨を行った。水洗後、水超音波洗浄10分間2回、アセトン超音波洗浄10分間2回、イソプロピルアルコール超音波洗浄10分間2回行い、さらに90℃にて熱風乾燥を行った。

【0029】次に表1に掲げる正孔注入化合物(P層物質と称す)例示化合物ジスチリル化合物をタングステンボード(日本バックスメタル株式会社製SF208)に入れ、 8.0×10^{-7} Torrの真空条件下で0.2nm/secの成膜速度で真空蒸着し80nmの正孔注入層を形成した。また比較P層物質として後記(P)を用いた。

【0030】次いで、真空条件を破ることなく電子注入化合物(n層物質と称す)(NA)をモリブテンボード(日本バックスメタル株式会社製S S-1-9)に入れ、 8.0×10^{-7} Torrの真空条件下で0.2nm/secの成膜速度で63

【0031】さらにこの上に真空条件を破ることなくMg：Ag（10：1原子比合金）を500nm真空蒸着し、陰極を形成した。

【0032】このようにして得られた有機エレクトロルミネッセンス素子に外部電源を接続し15V直流電圧の印加によって、表1に示す最大輝度（cd/m²）の発光が得られた。また温度23℃乾燥窒素ガス雰囲気下で15V直流電圧印加による連続点灯を行ったときの、輝度の半減時間を表1に示した。発光色は黄緑である。

【0033】尚、化合物NA，Pは一括して後記「化9」に示した。

【0034】：実施例群B：

実施例B1～B9及び比較例B(1)

表1に掲げたP層物質及び比較P層物質（P）をP層に用い、またn層物質NBをn層に用いた外は実施例群Aと全く同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を

作り、同様に性能をチェックし結果を表1に示した。発光色はオレンジである。

【0035】化合物（P）及びNBは「化9」に一括して示した。

【0036】：実施例群C：

実施例C1～C9及び比較例C(1)

表1に掲げたP層物質及び比較P層物質（P）をP層に用い、またn層物質NCをn層に用いた外は実施例群Aと全く同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作り、同様に性能をチェックし結果を表1に示した。発光色は青である。

【0037】化合物（P）及びNCは「化9」に一括して示した。

【0038】

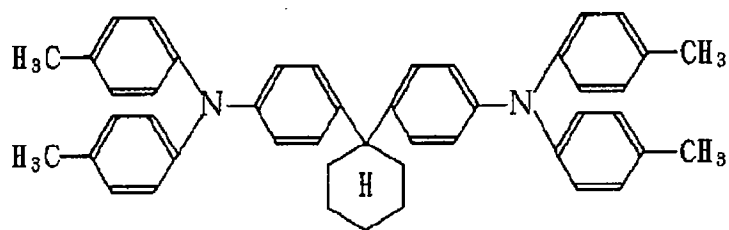
【表1】

諸元 試料 No.	P 層 物 質	発 光 輝 度 (cd/m ²)	輝 度 半 減 時 間 (hr)	発 光 色
A	1	25	90	黄 緑
	2	18	80	黄 緑
	3	1	110	黄 緑
	4	10	200	黄 緑
	5	23	90	黄 緑
	6	39	100	黄 緑
	7	43	250	黄 緑
	8	46	100	黄 緑
	9	49	200	黄 緑
	(1)	(P)	55	黄 緑
B	1	25	200	オ レ ン ジ
	2	18	150	オ レ ン ジ
	3	1	250	オ レ ン ジ
	4	10	100	オ レ ン ジ
	5	23	200	オ レ ン ジ
	6	39	180	オ レ ン ジ
	7	43	230	オ レ ン ジ
	8	46	300	オ レ ン ジ
	9	49	350	オ レ ン ジ
	(1)	(P)	40	オ レ ン ジ
C	1	25	200	青
	2	18	250	青
	3	1	200	青
	4	10	180	青
	5	23	100	青
	6	39	90	青
	7	43	200	青
	8	46	300	青
	9	49	100	青
	(1)	(P)	5	青

【0039】

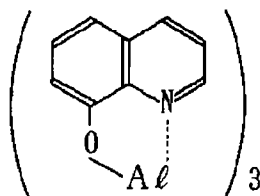
【化9】

比較P層物質；（P）

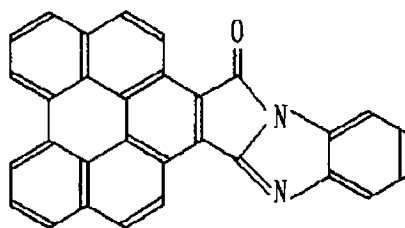


n層物質

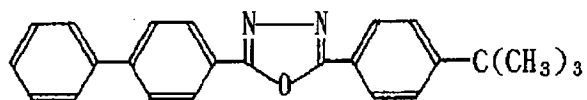
NA；



NB；



NC；



【0040】

【発明の効果】本発明に係る特定のジスチリル化合物を用いることにより、発光強度、耐久性において十分に実用に耐える有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（1）～（3）は本発明の態様例の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 発光層
- 5 正孔注入層
- 6 電子注入層

【図1】

(1)

3. 陰 極
4. 発光層
5. 正孔注入層
2. 陽 極
1. 基 板

(2)

3. 陰 極
6. 電子注入層
4. 発光層
2. 陽 極
1. 基 板

(3)

3. 陰 極
6. 電子注入層
4. 発光層
5. 正孔注入層
2. 陽 極
1. 基 板

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320632

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl. C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 04-127455 (71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 20.05.1992 (72)Inventor : TAKEUCHI SHIGEKI

SHIBATA TOYOKO

SUZUKI SHINICHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject element having a high luminous intensity, excellent durability, etc., and suitable esp. for a plane light source, etc., by incorporating a specific distyryl compd. into the element.

CONSTITUTION: This element is produced by installing a layer contg. a distyryl compd. of formula 1 (wherein Ar₁ is an optionally substd. alkyl, aralkyl, or aryl group; Ar₂ and Ar₃ are each an optionally substd. arylene group; Ar₄ and Ar₅ are each an optionally substd. aryl or heterocyclic group; and R₁ and R₂ are each H or an optionally substd. alkyl, aralkyl, or aryl group provided that Ar₄ may combine with R₁ and Ar₅, with R₂ each to form a ring) (e.g. a compd. of formula II) between a pair of counter electrodes. The compd. of formula I is prepd. by reacting an aldehyde compd. of formula III with a phosphorus compd. of formula IV (wherein X is a triphenylphosphonium or dialkylphosphonic acid group).

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

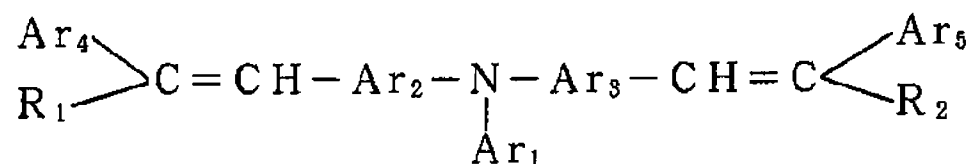
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element characterized by containing the JISUCHIRIRU compound expressed with the following general formula [I].

[Formula 1]

一般式 [I]



Ar1 expresses an alkyl group, an aralkyl radical, and an aryl group among [type.

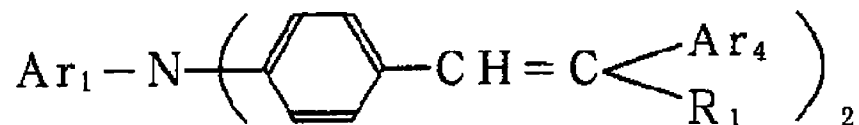
These radicals may have a substituent. Ar2 and Ar3 express the arylene radical which may have a substituent. Ar4 and Ar5 may express an aryl group and a heterocycle radical, and these radicals may have a substituent. R1 and R2 may express a hydrogen atom or an alkyl group, an aralkyl radical, and an aryl group, and these radicals may have a substituent. Moreover, Ar4, and R1, Ar5 and R2 are mutually united, and they may form the ring.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to claim 1 said whose JISUCHIRIRU compound is a compound expressed with the following

general formula [II].

[Formula 2]

一般式〔Ⅱ〕



Ar1, Ar4, and R1 are synonymous with each in a general formula [I] among

[type.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the electroluminescent element used for the flat-surface light source, a flat display, etc. about an electroluminescent element.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electroluminescent element consists of counterelectrodes of the pair the organic luminous layer and this whose layer

were pinched, and by the electron poured in from one electrode, and the electron hole poured in from another electrode, recombination starts the luminescence within a luminous layer, and in case the emitter excited and excited at the energy level with a more expensive emitter returns to the original ground state, it is generated by emitting energy as a light. Since a thin film-like organic compound comes to be used for such a carrier impregnation mold electroluminescent element as a luminous layer, what has strong luminescence reinforcement has come to be obtained. For example, what combined the electron hole moving bed, the luminous layer, and the electronic transition layer is indicated by what used the single crystal anthracene etc. for the U.S. Pat. No. 3,530,325 number as an emitter, the thing which combined the hole injection layer and the organic emitter layer with JP,59-194393,A, the thing which combined the hole-injection transportation layer and the organic electron injection transportation layer with JP,63-295695,A and Jpn.Journal of Applied Physics, vol27 and No2, and P269-271, and luminescence reinforcement has so far been improved by these.

[0003] For example, much proposals are already made as electronic generating or photogene, and there are polycyclic compounds (Japanese Patent Application No. No. 231899 [three to], 3-291541, 3-291542, etc.) with which a silicone system polymer or the benzene ring condensed a large number in cyclic,

the shape of a straight chain, and a radial, and contained the substituent in it if needed.

[0004] However, in the conventional electroluminescent element of a configuration of having mentioned above, although luminescence reinforcement was improved, a problem is in endurance that crystallization and condensation tend to take place, and it had not reached the luminescence reinforcement and endurance of practical use level yet because of the insufficiency of examination in respect of electron hole generating and migration. Therefore, development of the electroluminescent element of high endurance with the reinforcement of luminescence strong [more] and was desired.

[0005]

[Objects of the Invention] The place which this invention was made in view of the above-mentioned actual condition, and is made into the purpose has luminescence reinforcement in offering the electroluminescent element of the strong practical use level of high endurance more.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the electroluminescent element which consists of two or more organic compound layers pinched by the counterelectrode of a pair, and these as a result of repeating research of efforts wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the

above-mentioned purpose The JISUCHIRIRU compound expressed with the general formula [I] shown with the above "1" with which the component of a compound was specified, By the organic electroluminescent element characterized by preparing the layer containing the JISUCHIRIRU compound expressed with said general formula [II] preferably shown in "2", it found out being attained.

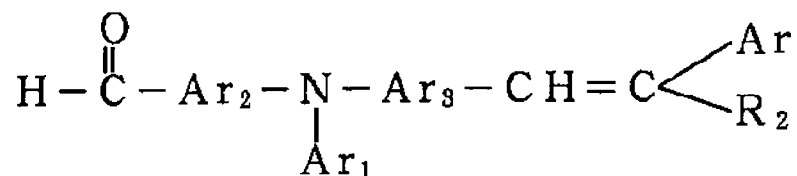
[0007] Methyl, ethyl, iso propyl, n-propyl, etc. are mentioned as an alkyl group of the component with which said general formula [I] and [II] were specified, as an aralkyl radical, benzyl, phenethyl, etc. are mentioned and phenyl, naphthyl, a biphenyl, etc. are mentioned as an aryl group. Moreover, as a heterocycle radical, a furil, thienyl one, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzoimidazolyl, etc. are mentioned and phenylene, biphenylene, naphthylene, etc. are mentioned as an arylene radical.

[0008] The JISUCHIRIRU compound of this invention is known by JP,60-175052,A, 62-120346, JP,3-136057,A, and 3-213866 as an ingredient for electrophotography photo conductors, and can be easily manufactured according to a synthesis method given [each] in an official report. That is, the JISUCHIRIRU compound of a general formula [I] is obtained by making the aldehyde compound expressed with the following general formula [III], and the phosphorus compound expressed with the following general formula [IV] react.

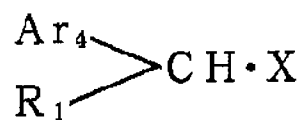
[0009]

[Formula 3]

一般式〔Ⅲ〕



一般式〔Ⅳ〕



[0010] in addition -- a general formula -- [-- III --] -- and -- [-- IV --] -- inside -- Ar -- one - Ar -- four -- R -- one -- [-- I --] -- said -- meaning -- X - P -- + (-C6H5) -- three - Y -- ' (Y is a halogen atom here) -- expressing -- having -- triphenyl phosphonium -- a radical -- or - PO -- (-- OR --) -- two (R is a low-grade alkyl group here) -- expressing -- having -- dialkyl -- phosphorous acid -- a radical -- it is .

[0011] Moreover, the JISUCHIRIRU compound of a general formula [II] is obtained by making the phosphorus compound of dialdehyde compound;Ar₁-N (-C6H4-CHO(p))₂ and a general formula [IV] react.

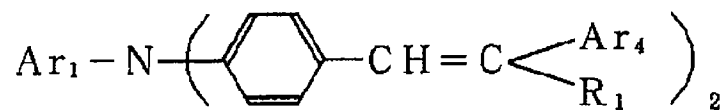
[0012] A thing as shown below can be mentioned as an example of a compound






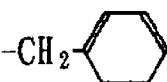

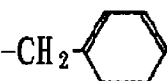
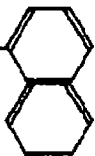
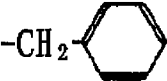

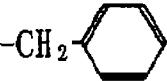
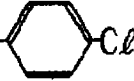
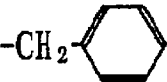


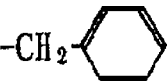
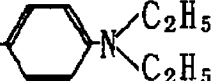



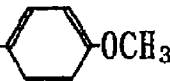

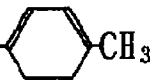
expressed with the general formula [I] of this invention.

[0013]

[Formula 4]


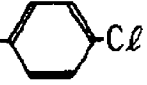

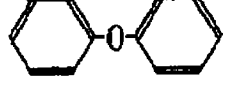

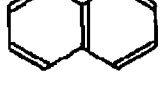

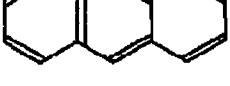
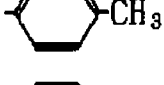



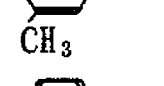





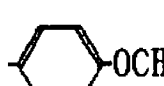


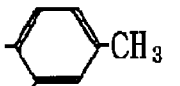


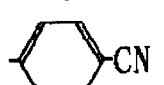


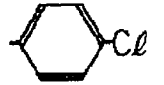





<化合物例>



化合物No.	Ar ₁	R ₁	Ar ₄
1	CH ₃	H	
2	C ₂ H ₅	H	
3	n-C ₃ H ₇	H	
4	CH ₃		
5		H	
6		H	
7		H	
8		H	
9			
10		H	
11		H	
12		H	
13		H	

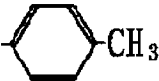
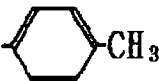
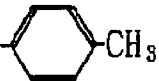
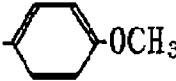
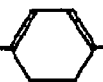
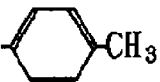
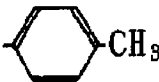
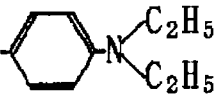
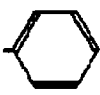




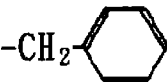

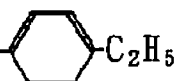
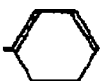


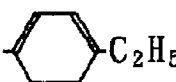

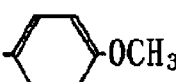



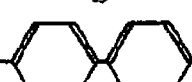
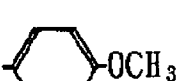

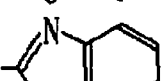


[0014]

[Formula 5]

化合物No.	Ar ₁	R ₁	Ar ₄
14		H	
15		H	
16		H	
17		H	
18		H	
19		H	
20		H	
21		H	
22		H	
23			
24			
25			
26			
27			

[0015]

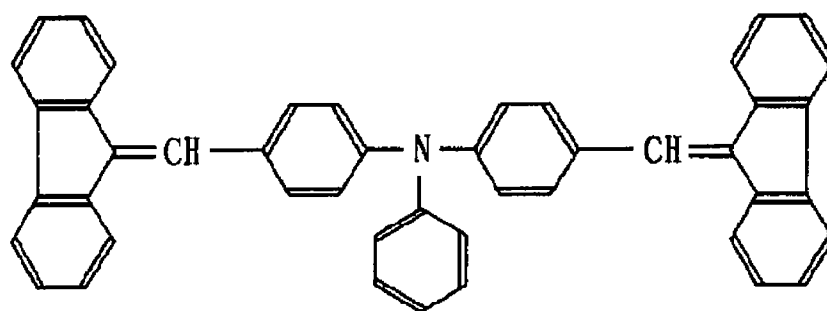
[Formula 6]

化合物No.	Ar ₁	R ₁	Ar ₄
28		H	
29		H	
30			
31			
32		CH ₃	
33			
34			
35		H	
36		H	
37		H	
38		H	
39		H	
40	C ₂ H ₅	H	
41		H	

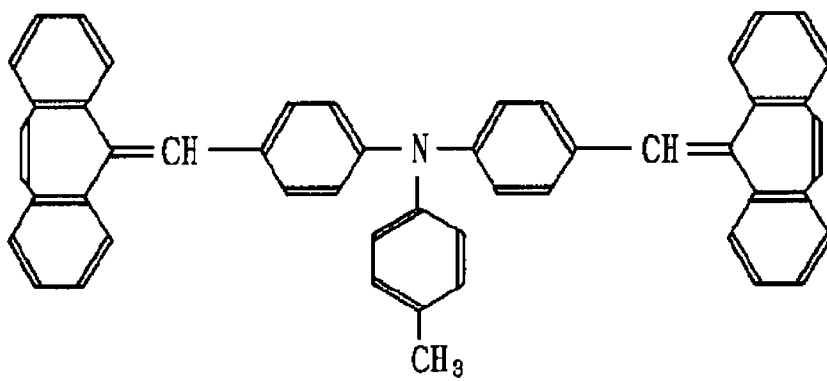
[0016]

[Formula 7]

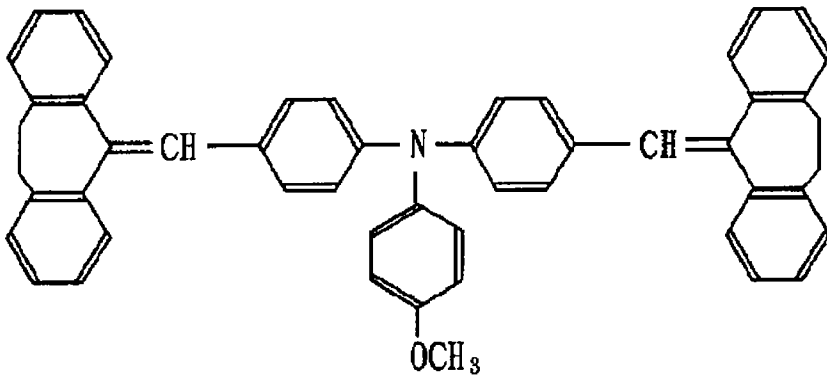
42



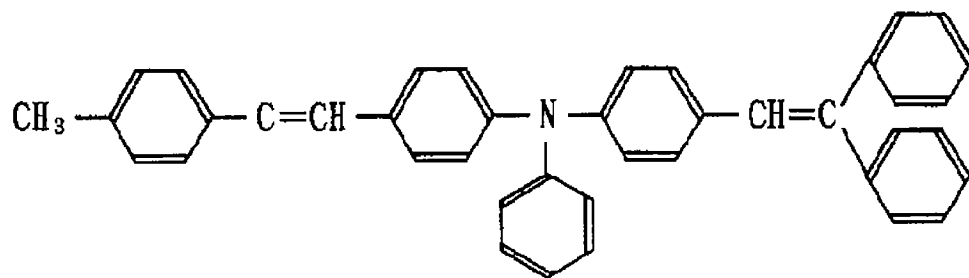
43



44



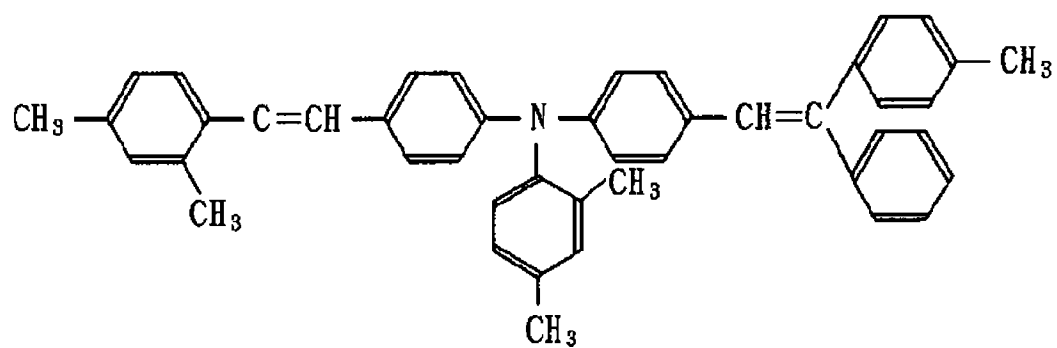
45



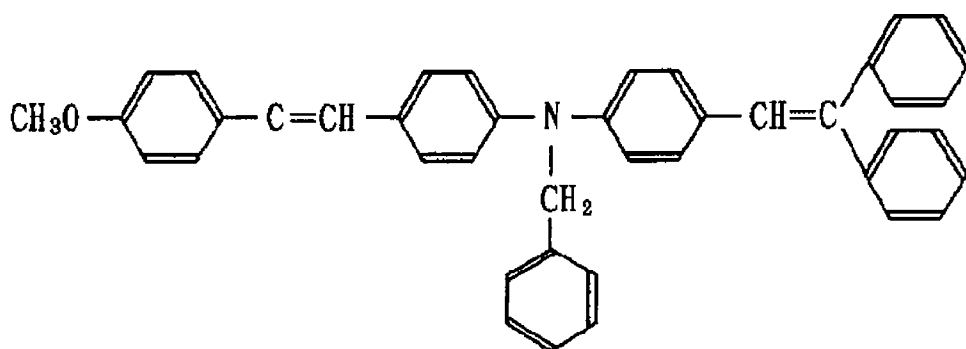
[0017]

[Formula 8]

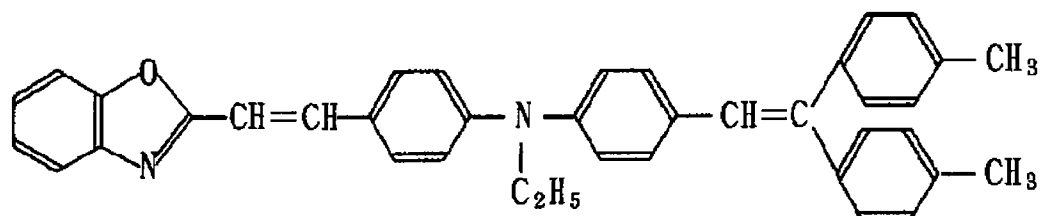
46



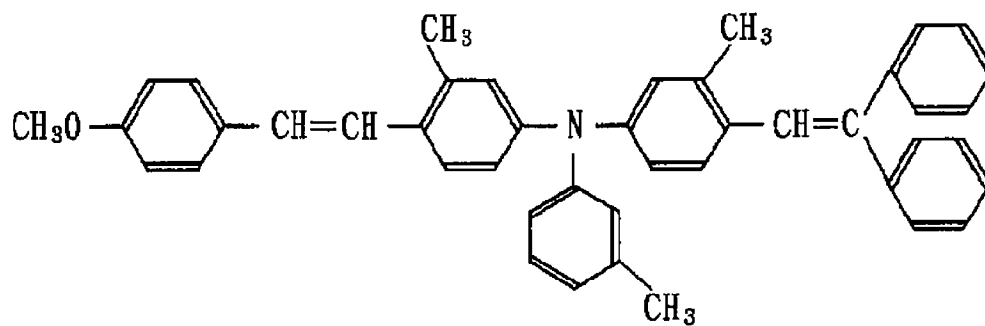
47



48



49



[0018] Although there are various modes in the configuration of the organic electroluminescent element of this invention It consists of counterelectrodes of the pair two or more organic compound layers and these layers of whose were pinched fundamentally. Specifically ** Although a substrate / anode plate / hole injection layer / luminous layer / cathode (drawing 1 (1)), ** substrate / anode plate / luminous layer / electronic injection layer / cathode (drawing 1 (2)), ** substrate / anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode (drawing 1 (3)), etc. are mentioned This invention is not necessarily limited to this configuration, and is set to each. Form a luminous layer, a hole injection layer, and a two or more layers electronic injection layer, or moreover, make it the configuration which repeated and carried out the laminating of a hole injection layer/luminous layer, a luminous layer/electronic injection layer, and the hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer in each, or It does not interfere, even if it prepares the mixolimnion of hole-injection material and luminescence material between the mixolimnion of electron injection material and luminescence material, a hole injection layer, and a luminous layer or prepares other layers in each again between a luminous layer and an electronic injection layer.

[0019] A luminous layer is formed by vacuum deposition, the spin coat method, the cast method, etc., and the thickness has desirable 10-1000nm, and it is

20-150nm more preferably. A hole injection layer is formed by vacuum deposition, the spin coat method, the cast method, etc., and the thickness has desirable 10-1000nm, and it is 40-200nm more preferably. An electronic injection layer is formed by vacuum deposition, the spin coat method, the cast method, etc., and the thickness has desirable 10-1000nm, and it is 30-200nm more preferably.

[0020] As for a substrate 1, a metal plate, metal foil, etc., such as plastic sheets, such as glass plates, such as soda glass, non-fluorescent glass, phosphoric acid system glass, and boric acid system glass, a quartz, acrylic resin, styrene resin, polycarbonate system resin, epoxy system resin, polyethylene, polyester, and silicone system resin, and plastic film, and an alumina, are used.

[0021] An anode plate 2 has a desirable thing with a larger work function than 4eV. Carbon, aluminum, Vanadium, iron, cobalt, nickel, chromium, copper, zinc, a tungsten, Metals, such as silver, tin, platinum, and gold, and these alloys, a zinc oxide, indium oxide, Conjugated compounds, such as tin oxide, such as ITO and NESA, or a tin oxide indium system, Conductive polymers, such as oxide, such as compounds, such as iodation copper, ZnO:aluminum, and SnO₂:Sb, metaled mixture and also Pori (3-methylthiophene), polypyrrole, and the poly aniline, etc. are used. 10-1000nm of thickness is desirable, and it is 10-200nm more preferably.

[0022] Cathode 3 has a desirable thing with a work function smaller than 4eV, and metals, such as magnesium, calcium, sodium, a potassium, titanium, an indium, an yttrium, a lithium, a gadolinium, an ytterbium, a ruthenium, manganese, aluminum, silver, tin, and lead, and these alloys, aluminum / aluminum-oxide complex, etc. are used. 10-1000nm of thickness is desirable, and it is 10-900nm more preferably.

[0023] When taking out light from an electrode, as for either at least, it is desirable among an anode plate 2 and cathode 3 to be [which is 10% or more of permeability] transparence, or that it is translucent, and a substrate 1 also has only a transparent or translucent anode plate 2 the transparence of 10% or more of permeability or when translucent.

[0024] As an example of the photogene used for a luminous layer 4 The oxy-NOIDO compound of a Japanese Patent Application No. [No. 333517 / three to] publication, a perylene compound, A coumarin compound, an aza-coumarin compound, an oxazole compound, an oxadiazole compound, A peri non compound, a pyrrolo pyrrole compound, a naphthalene compound, an anthracene compound, A fluorene compound, a fluoranthene compound, a tetracene compound, a pyrene compound, A coronene compound, a quinolone compound and an aza-quinolone compound, a pyrazoline derivative, and a pyrazolone derivative, A rhodamine compound, a chrysene compound, a

phenanthrene compound, a cyclopentadiene compound, A stilbene compound, a diphenyl quinone compound, a styryl compound, a butadiene compound, A dicyanomethylene pyran compound, a dicyanomethylene thiopyran compound, A fluorescein compound, a pyrylium compound, a thia pyrylium compound, A SERENA pyrylium compound, a TERURO pyrylium compound, an aromatic series aldadiene compound, An oligo phenylene compound, a thoxanthene compound, an anthracene compound, Fluorescent materials, such as a metal chain object of a metal chain object [of a cyanine compound, an acridine compound, and a 8-hydroxyquinoline compound], 2, and 2'-bipyridine compound, **** of the Schiff salt and an III group metal, an oxine metal chain object, and rare earth ****, can be used.

[0025] As a hole-injection compound which has the electron hole transportation ability used for a hole injection layer 5 The triazole derivative of a Japanese Patent Application No. [No. 333517 / three to] publication in addition to the organic compound which can be expressed by said general formula [I] and [II], An oxadiazole derivative, an imidazole derivative, the poly aryl alkane derivative, A pyrazoline derivative and a pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, An arylamine derivative, an amino permutation chalcone derivative, an oxazole derivative, a styryl anthracene derivative and full -- me -- non -- a derivative and a hydrazone derivative -- Although a stilbene derivative, a

porphyrin compound, an aromatic series tertiary-amine compound and a styryl amine compound, a butadiene compound, a polystyrene derivative, a hydrazone derivative, a triphenylmethane color derivative, a tetra-phenyl benzene derivative, etc. can be used. They are a porphyrin compound, an aromatic series tertiary-amine compound, and a styryl amine compound especially preferably.

[0026] as the example of an electron injection compound of having the electronic transportation ability used for an electronic injection layer 6 -- the nitration full of Japanese Patent Application No. No. 333517 [three to] -- me -- non -- a derivative, a thiopyran dioxide derivative, a JIFE quinone derivative, a perylene tetra-carboxyl derivative, an anthra quinodimethane derivative, a deflection ORENIRIDEN methane derivative, an anthrone derivative, an oxadiazole derivative, and peri -- non, compounds, such as a derivative and a quinoline complex derivative, can be used.

[0027]

[Example] Next, an example explains this invention concretely.

[0028] : Example group A : after carrying out patterning to the form of a request of the substrate (Pby Nippon Sheet Glass Co., Ltd.110 E-H-PS) which formed 150nm of ITO(s) on glass as an example A1 - A9, and example of comparison A (1) anode plate, it ground with water in the alumina abrasive material. after rinsing and for [water ultrasonic-cleaning] 10 minutes -- 2 times and acetone

ultrasonic cleaning -- for 10 minutes, twice, it carried out twice during isopropyl alcohol ultrasonic-cleaning 10 minutes, and hot air drying was performed at 90 more degrees C.

[0029] Next, the hole-injection compound (P layer matter is called) instantiation compound JISUCHIRIRU compound hung up over Table 1 was put into the tungsten board (SF208 by Japan Bucks metal incorporated company), vacuum deposition was carried out at the membrane formation rate of 0.2 nm/sec under the vacuum conditions of 8.0×10^{-7} Torr, and the 80nm hole injection layer was formed. Moreover, after-mentioned (P) was used as P layer matter of comparisons.

[0030] Subsequently, the electron injection compound (the n layer matter is called) (NA) was put into the molybdenum boat (SS[by Japan Bucks metal incorporated company]- 1 -9), without breaking vacuum conditions, and the laminating vacuum evaporation of the 63nm electronic injection layer (n layers are called) was carried out at the membrane formation rate of 0.2 nm/sec under the vacuum conditions of 8.0×10^{-7} Torr.

[0031] Furthermore, on this, 500nm vacuum deposition of Mg:Ag (10:1 atomic-ratio alloy) was carried out without breaking vacuum conditions, and cathode was formed.

[0032] Thus, luminescence of the maximum brightness (cd/m²) which connects

an external power to the obtained organic electroluminescent element, and is shown in Table 1 by impression of 15V direct current voltage was obtained. Moreover, the half line of brightness when performing continuation lighting by 15V direct-current-voltage impression under the temperature desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind of 23 degrees C was shown in Table 1. The luminescent color is yellowish green.

[0033] In addition, Compounds NA and P were put in block and shown in after-mentioned "*** 9."

[0034] : Example group B : the outside which used for P layers the P layer matter and the P layer matter (P) of comparisons which were hung up over examples B1-B9 and the example of comparison B (1) table 1, and used the n layer matter NB for n layers made the organic electroluminescent element completely like the example group A, checked the engine performance similarly, and showed the result in Table 1. The luminescent color is Orange.

[0035] A compound (P) and NB were collectively shown in "*** 9."

[0036] : Example group C : the outside which used for P layers the P layer matter and the P layer matter (P) of comparisons which were hung up over examples C1-C9 and the example C (1) table 1 of a comparison, and used the n layer matter NC for n layers made the organic electroluminescent element completely like the example group A, checked the engine performance similarly, and

showed the result in Table 1. The luminescent color is blue.

[0037] A compound (P) and NC were collectively shown in "*** 9."

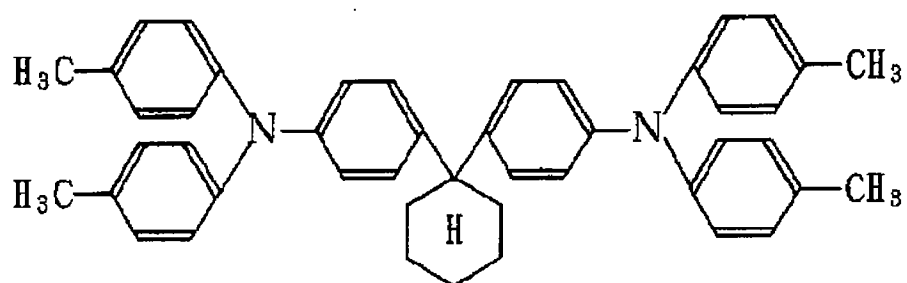
[0038]

[Table 1]

諸元 試料 No.	P 層 物 質	発 光 輝 度 (cd/m ²)	輝 度 半 減 時 間 (hr)	発 光 色
A	1	25	90	黄 緑
	2	18	80	黄 緑
	3	1	110	黄 緑
	4	10	200	黄 緑
	5	23	90	黄 緑
	6	39	100	黄 緑
	7	43	250	黄 緑
	8	46	100	黄 緑
	9	49	200	黄 緑
	(1)	(P)	55	黄 緑
B	1	25	200	オ レ ン ジ
	2	18	150	オ レ ン ジ
	3	1	250	オ レ ン ジ
	4	10	100	オ レ ン ジ
	5	23	200	オ レ ン ジ
	6	39	180	オ レ ン ジ
	7	43	230	オ レ ン ジ
	8	46	300	オ レ ン ジ
	9	49	350	オ レ ン ジ
	(1)	(P)	40	オ レ ン ジ
C	1	25	200	青
	2	18	250	青
	3	1	200	青
	4	10	180	青
	5	23	100	青
	6	39	90	青
	7	43	200	青
	8	46	300	青
	9	49	100	青
	(1)	(P)	5	青

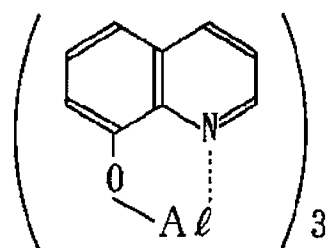
[Formula 9]

比較 P 層物質； (P)

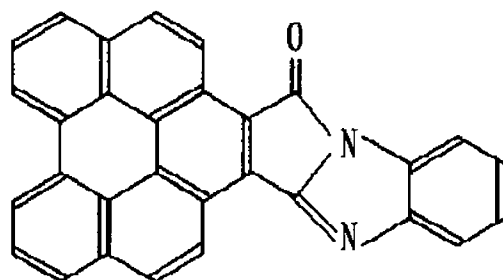


n 層物質

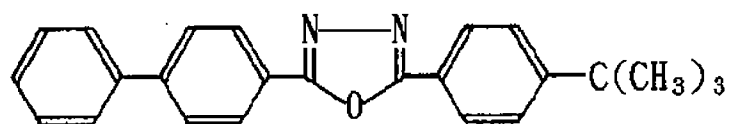
NA;



NB;



NC;



[0040]

[Effect of the Invention] By using the specific JISUCHIRIRU compound concerning this invention, the organic electroluminescent element which is fully equal to practical use in luminescence reinforcement and endurance is obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (1) - (3) is the sectional view of the organic thin film electroluminescent element of the example of a mode of this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Anode Plate

3 Cathode

4 Luminous Layer

5 Hole Injection Layer

6 Electronic Injection Layer